1854

Georges

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

RECHERCHES

SUR

LA PRÉSENCE DU CUIVRE

DANS LES EMPOISONNEMENTS.

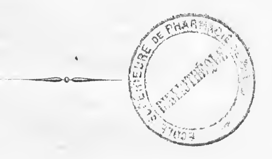
THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS,

Le 8 avril 1854,

PAR A. GEORGES,

De Marcé (Maine-et-Loire).



PARIS.

TYPOGRAPHIE DE E. ET V. PENAUD FRÈRES.

RUE DU FAUBOURG-MONTMARTRE, 10.

1854

PROFESSEURS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. Duméril.
Bouchardat.

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, Directeur.
Guibourt, Secrétaire, Agent comptable.
Lecanu, Professeur titulaire.

PROFESSEURS.

MM. Bussy.	Chimie.
Gaultier de Claubry.	
Lecanu.	Pharmacie.
Chevallier.	
Guibourt.	Histoire naturelle.
Guilbert.	
Chatin.	Botanique.
Caventou.	Toxicologie.
Soubeiran.	Physique.

AGRÉGÉS.

MM. Grassi.
Ducom.
Figuier.
Robiquet.
Reveil.

Nota. *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A LA MÉMOIRE DE MON EXCELLENTE MÈRE

ET

DE DEUX SOEURS CHÉRIES,

Regrets éternels !!!

A MON PÈRE,

Amour et reconnaissance !!!

A MES FRÈRES, A MES SOEURS,

Amitié pour la vie !!!

A M. A. CHEVALLIER,

A MM. POULAIN, HORTODE, LESANT, BÉATRIX
ET PION,

Reconnaissance sans bornes !!!

A. GEORGES.

Je prie MM. Bussy et Lassaigne de recevoir mes sincères remercîments pour la bienveillance qu'ils m'ont toujours témoignée.

RECHERCHES

SUR

LA PRÉSENCE DU CUIVRE

DANS LES EMPOISONNEMENTS.



Le but que je me suis proposé en faisant le travail que j'ose aujourd'hui présenter à MM. les professeurs de l'Ecole de pharmacie, était de reconnaître si les résidus provenant du traitement des substances organiques par l'acide sulfurique (procédé de MM. Danger et Flandin pour rechercher l'arsenic dans ces matières) pouvaient être employés pour la recherche du cuivre, dans les cas où l'absence de l'arsenic aurait été constatée.

Ces recherches m'ont été suggérées par la lecture d'un grand nombre de rapports toxicologiques, lecture qui m'a démontré que, presque toujours, quand la substance toxique n'a point été indiquée, c'est l'arsenic que l'on va chercher dans les produits sur lesquels on doit opérer.

J'ai pensé que, lorsque les matières soupçonnées contenir le poison sont en proportion minime, ce serait un avantage de faire usage de ces résidus, conservant ainsi la plus grande quantité possible des matières suspectes.

Avant de me livrer aux diverses opérations que je ferai connaître plus loin, j'ai dû d'abord étudier avec soin ce qui avait

été écrit par les auteurs au sujet du cuivre d'empoisonnement, et les procédés recommandés pour constater sa présence.

Orfila (*Traité de Toxicologie,* tome II, pages 805 et suivantes) dit qu'on doit faire bouillir les viscères avec de l'eau distillée pendant un temps plus ou moins considérable, filtrer la liqueur, l'évaporer à siccité, et carboniser le résidu avec la moitié de son poids d'acide azotique concentré et pur. Il ajoute qu'il faut ensuite pulvériser le résidu, en se servant d'un mortier de verre ou de porcelaine très propre, puis traiter la poudre, sous l'influence de la chaleur, par l'acide azotique étendu de son volume d'eau ; après vingt ou vingt-cinq minutes d'ébullition, la liqueur doit être filtrée, évaporée à siccité pour chasser l'excès d'acide ; le produit est repris par l'eau distillée bouillante, et filtré : on obtient ainsi un solutum dans lequel les réactifs décèlent facilement la présence du cuivre. Quant à l'incinération, M. Orfila pense qu'elle ne doit pas être employée, parce que cette opération a constamment pour résultat de mettre à nu le cuivre que renferment naturellement nos organes ; tandis que par le procédé ci-dessus mentionné, on ne retrouve que le métal ingéré, soit à la suite d'un crime, soit à la suite d'une imprudence.

M. Devergie (*Médecine légale,* tome III, pages 528 et 529), après avoir indiqué la séparation des matières liquides des substances solides, conseille de faire passer un courant de chlore à travers les premières, de filtrer, d'évaporer, et d'essayer l'action de l'acide sulfhydrique et du ferrocyanure de potassium. Les substances solides sont ensuite traitées par l'acide chlorhydrique fumant, de manière à les dissoudre ; le liquide épais qui en résulte est soumis à un courant de chlore, dégagé dans le but de détruire la matière animale ; on rapproche par évaporation jusqu'à siccité, on reprend par l'eau acidulée et l'on traite par les réactifs.

Plus loin (page 530), l'auteur ajoute :

« Quant à l'incinération, elle exige des précautions que nous « allons faire connaître. Il faut d'abord que la matière solide « soit parfaitement desséchée avant de la décomposer par le « feu ; le creuset dont on se sert ne doit pas être chauffé jus- « qu'au rouge ; les matières solides ne seront jamais mises que « par très petits morceaux à la fois dans le creuset, et l'on ne « devra pas ajouter une nouvelle portion de matière avant que « la précédente ait été ramenée à l'état de charbon. La carbo- « nisation opérée, on élèvera la température du creuset jus- « qu'au rouge obscur, jusqu'à ce que l'on obtienne des cendres « privées de charbon, ce à quoi l'on ne parvient souvent qu'a- « près un ou deux lavages à l'eau distillée des matières en « calcination. Si la préparation cuivreuse existe en grande « quantité, les cendres offriront une teinte bleue ; dans le cas « contraire, la coloration ne sera pas manifeste. Quoi qu'il « arrive, il faudra traiter les cendres, d'abord par de l'eau, « pour leur enlever les sels solubles qu'elles renferment, puis « par l'acide nitrique ajouté goutte à goutte et en excès ; « chauffer pour faciliter la séparation des vapeurs nitreuses « qui peuvent se produire, et pour évaporer l'excès d'acide « nitrique employé ; reprendre par une petite quantité d'eau, « puis traiter par l'acide sulfhydrique les liqueurs introduites « dans une éprouvette. Il se formera du sulfure de cuivre « brun. On laissera déposer le précipité, on le rassemblera « dans une petite capsule de porcelaine avec un peu d'eau, on « y versera quelques gouttes d'acide nitrique ; le sulfure se dis- « soudra, la liqueur prendra une couleur bleue, et on la trai- « tera alors et par le fer et par le ferrocyanure de potassium. »

Voici comment (*Traité des Poisons*, tome II, chapitre IV) MM. Danger et Flandin procèdent à l'extraction du cuivre, lorsqu'il s'agit de recherches toxicologiques :

« Nous sommes arrivés, disent-ils, aux métaux fixes ; moins « de difficultés vont se présenter pour les séparer des matières

« organiques auxquelles ils peuvent être unis. Qui ne sait, qui « ne devinerait au besoin qu'il suffit de brûler les matières « organiques pour retrouver, soit dans le charbon, soit dans « les cendres, un métal que l'oxygène oxyde et que le feu ne « volatilise pas? Aussi, le procédé propre à séparer le cuivre « de toute espèce de matières organiques étrangères est-il « aussi simple que sûr. Il consiste à incinérer ces matières à « feu nu dans une capsule ou dans un creuset de porcelaine, à « traiter les cendres par un acide qui transforme le métal cher- « ché, ses oxydes ou ses carbonates, en un sel soluble, à éva- « porer l'excès d'acide, à reprendre par l'eau, et à agir sur le « liquide comme sur une dissolution simple contenant un com- « posé de cuivre. »

Quelques pages plus loin, les mêmes chimistes donnent également le conseil de carboniser les matières solides et le résidu de l'évaporation des substances liquides par un tiers environ de leur poids d'acide sulfurique à 66°, de porter le charbon à la température rouge obscur, de le faire bouillir ensuite quelques instants avec une petite quantité d'acide sulfurique, mais non jusqu'à ce que la matière soit à sec, de reprendre par l'eau, et de soumettre la liqueur filtrée aux réactifs.

Je dois dire ici que ce dernier procédé me paraît insuffisant; on sait, en effet, que de nombreuses expériences ont démontré que le charbon retient toujours une portion plus ou moins considérable de cuivre.

M. Lefortier (*Annales d'hygiène*, 1840, tome XXIV, page 531) a indiqué l'incinération, lorsque, par des traitements antérieurs, il n'a pas obtenu le métal.

Dans le Manuel de J. Briant (*Médecine légale*, page 714), M. Gaultier de Claubry adopte la destruction des substances animales par l'azotate de potasse, additionné de sable très fin, dans le but d'empêcher une action trop violente en divisant la matière.

« Après avoir, dit ce chimiste, déterminé, par quelques tâton-
« nements sur de très petites quantités, la quantité de nitrate
« nécessaire pour la destruction complète des matières orga-
« niques, on l'y mêle, et on divise le mélange avec deux ou
« trois fois son volume de sable très fin, et bien lavé aux acides
« et ensuite à l'eau. Après la décomposition, on traite le pro-
« duit par l'eau, et, après avoir concentré les liqueurs, on y
« recherche le cuivre par les moyens que nous avons décrits
« précédemment. »

Les deux derniers chimistes, M. Gaultier de Claubry en particulier, font, au sujet du cuivre normal, de judicieuses observations que je rappellerai à la fin de cette thèse.

Comme on le voit, parmi les auteurs que je viens de citer, MM. Devergie, Flandin et Lefortier conseillent ou admettent du moins l'incinération pour la recherche du cuivre dans un cas d'empoisonnement. Ce n'est pas que M. Devergie, de même que M. Orfila, ne reconnaisse l'existence du cuivre dit *normal*. Il a même fait un nombre assez considérable d'expériences ayant pour but de prouver que ce cuivre existe toujours, quoique en des proportions variables, aux différents âges de la vie et suivant les organes soumis aux traitements chimiques. Ainsi il a trouvé :

Chez un enfant nouveau-né, canal intestinal,		0gr.,001	de cuivre.
—	de 8 ans, estomac.	0gr.,005	—
—	de 14 ans, canal intestinal. .	0gr.,030	—
Chez les adultes (femme), estomac.		0gr.,025	—
—	— intestins.	0gr.,035	—
—	(homme), intestins.	0gr.,037	de cuivre.
—	— vésicule du fiel.	0gr.,002	—

M. Devergie ne doute donc pas de la présence constante du cuivre normal ; cependant il admet l'incinération comme possible et comme devant fournir des résultats assez sûrs, puisqu'il indique, comme je l'ai dit plus haut, les précautions à

prendre dans la combustion complète par le feu des matières animales.

Pour MM. Danger et Flandin, ils ne donnent pas d'autre procédé que l'incinération, si ce n'est une carbonisation par l'acide sulfurique, dans laquelle le charbon obtenu est ensuite porté quelques instants au rouge, ce qui pourrait faire considérer cette carbonisation comme une simple variante de l'opération précédente. Ces deux chimistes rejettent l'existence du cuivre que renfermeraient naturellement nos organes.

Quoi qu'il en soit du reste de cette opinion, sur laquelle je me réserve de revenir plus tard, et tant de l'incinération elle-même que de la manière dont elle doit être exécutée, MM. Devergie, Danger, Flandin et Lefortier semblent croire que cette dernière opération fournit toute la quantité de cuivre des matières mises en expérience, quelle que puisse être d'ailleurs la source de l'ingestion du poison. Et lorsque M. Orfila n'admet pas la combustion des organes par le feu pour ces recherches toxicologiques, le motif qu'il en donne est tout entier dans cette considération, que le cuivre normal se trouve mis à nu, résultat qui pourrait quelquefois embarrasser l'expert, quand il lui faudrait conclure d'une manière positive s'il y a eu ou non empoisonnement. D'où il suit que M. Orfila, pas plus que les auteurs précédents, n'avait soupçonné la perte de cuivre éprouvée pendant l'incinération directe des substances animales.

Or, il est bien prouvé pour moi, d'après les expériences assez nombreuses auxquelles je me suis livré, que les cendres sont loin, dans l'immense majorité des cas, de fournir tout le métal que pouvaient contenir les matières, ou solides ou liquides, soumises longtemps à une haute température, ayant pour but de ne laisser au fond du creuset que leurs principes non volatilisables. La perte, il est vrai, n'est pas constamment la même et varie suivant les conditions où se trouve placé l'opérateur, conditions que j'aurai soin d'indiquer plus tard, mais elle existe

toujours ; de sorte que si l'expert chargé d'examiner les restes d'un individu mort à la suite d'un crime voulait s'en tenir à la proportion de cuivre que lui aurait donnée l'incinération directe des organes, ses résultats pourraient être regardés comme entachés d'erreur.

Comme je l'ai dit au début, je voulais profiter, pour la recherche du cuivre, des résidus de la carbonisation par l'acide sulfurique : il me faut maintenant exposer les motifs qui m'ont engagé à prendre ce sujet de thèse, ainsi que les divisions que, d'après mes expériences, j'ai cru devoir adopter pour mon travail.

Ayant eu plusieurs fois l'occasion, dans le laboratoire d'un des professeurs de l'Ecole de pharmacie, de m'occuper d'opérations toxicologiques, j'avais remarqué, lors de l'incinération des substances destinées à l'analyse et contenant une quantité notable de cuivre, qu'il y avait production d'une flamme bleuâtre, qui remplissait non-seulement l'intérieur du creuset, mais qui paraissait encore au-dessus et à une hauteur de plusieurs centimètres. Frappé de ce phénomène, je résolus de l'étudier avec soin et d'en rechercher la cause, que j'attribuai presque immédiatement à la disparition d'une partie du composé cuprique.

Mais, d'abord, je crus indispensable de voir ce qui avait été écrit par les différents auteurs au sujet du cuivre d'empoisonnement, et des procédés à l'aide desquels on dénotait habituellement sa présence. Je consultai donc tous les ouvrages ayant trait à cette importante question, et nulle part je ne trouvai, comme on l'a vu, ni l'observation du fait, ni, par suite, l'explication à laquelle elle aurait pu donner lieu. L'inutilité de mes recherches confirma la résolution que j'avais prise, et me fit espérer que des travaux dirigés en ce sens auraient sans doute quelque résultat avantageux.

D'après ce que j'avais observé, l'incinération directe des

matières animales paraissait un moyen très inexact de retrouver sans perte tout le cuivre ingéré, et conséquemment devait être rejetée. C'est alors que je songeai, comme je l'ai dit plus haut, à la carbonisation ordinaire, modifiée dans le traitement du charbon, que je voulais simplement soumettre à l'action successive des acides azotique et chlorhydrique. Malheureusement, les résultats obtenus ne permirent pas d'adopter un procédé si facile. Je ne pouvais donc profiter des résidus de la carbonisation préalablement exécutée pour la recherche de l'arsenic, qu'en leur faisant subir d'autres opérations ; mais auparavant il me fallait prouver que, dans la destruction complète par le feu des substances animales, il y avait bien réellement perte de cuivre. C'est ce que je fis ; de sorte que mes expériences, ainsi que les conclusions qu'il m'a été permis d'en déduire, se résument dans les trois questions suivantes et dans leurs réponses qui seront données plus tard :

1° La carbonisation par l'acide sulfurique, suivie d'un traitement direct et approprié du charbon, peut-elle être employée pour découvrir tout le cuivre des matières soumises à l'analyse?

2° Dans l'incinération complète de ces mêmes substances, y a-t-il ou non volatilisation d'une partie du composé métallique?

3° Enfin, existe-t-il un procédé à l'aide duquel l'expert, profitant des résidus de la carbonisation par l'acide sulfurique, puisse obtenir tout le cuivre contenu dans les matières examinées?

PREMIÈRE QUESTION. — *La carbonisation par l'acide sulfurique, suivie d'un traitement direct et approprié du charbon, peut-elle être employée pour découvrir tout le cuivre des matières soumises à l'analyse?*

Première expérience. — Je pris 100 grammes de fromage

d'Italie ; après les avoir très exactement mélangés à 0gr.,50 de verdet cristallisé, je les plaçai dans une capsule de porcelaine, avec suffisante quantité d'acide sulfurique. La carbonisation opérée, le charbon fut traité par l'eau et soumis à l'ébullition pendant quinze ou vingt minutes; la liqueur filtrée, et d'un brun-jaunâtre assez foncé, donna les réactions suivantes :

Ammoniaque en excès : pas de coloration bleue.

Cyanure de potassium : léger précipité indiquant plutôt la présence du fer que celle du cuivre.

Une lame de fer, parfaitement décapée, plongée dans une autre portion du liquide, présentait, après vingt-quatre heures, une teinte rougeâtre manifeste, due évidemment au métal recherché.

Le reste de la liqueur aqueuse, traité par l'acide sulfhydrique, ne changea pas d'abord, mais laissa bientôt déposer un précipité qui fut recueilli et dissous dans l'acide azotique. La solution azotique, évaporée à siccité, laissa un résidu que je repris par l'eau distillée; le nouveau liquide obtenu était à peu près incolore, il ne bleuissait pas sous l'influence de l'ammoniaque, néanmoins le cyanure de potassium y déterminait un précipité brun-marron caractéristique.

Le charbon, resté sur le filtre, fut ensuite divisé en deux parties égales :

La première fut traitée, pendant une demi-heure, avec de l'acide azotique étendu de son volume d'eau, en s'aidant de l'action de la chaleur et portant à l'ébullition. Cette liqueur, après filtration, présentait une couleur brune prononcée; soumise aux réactifs précédemment employés, moins cependant la lame de fer, qui n'eût pas manqué d'être attaquée par l'acide contenu dans le liquide, elle n'indiqua que des traces de cuivre.

La seconde partie du charbon sulfurique fut soumise à une ébullition de même durée, mais, cette fois, avec l'acide chlorhydrique légèrement affaibli. De l'acide sulfhydrique versé

dans le produit filtré de cette troisième opération, y détermina presque aussitôt un précipité assez abondant. Après vingt-quatre heures de contact, la liqueur surnageante fut décantée au moyen d'une pipette; le précipité fut recueilli, lavé, détaché du filtre, et placé dans une capsule de porcelaine avec quelques gouttes d'acide azotique. Ce nouveau liquide fut évaporé, et le résidu repris par l'eau distillée; la solution filtrée fut soumise aux réactifs convenables, l'ammoniaque et le cyanure de potassium : ceux-ci fournirent alors des réactions plus nettes que celles qu'ils avaient données dans le traitement de la liqueur azotique.

Deuxième expérience. — Dans la carbonisation précédente, la liqueur aqueuse étant fortement colorée par suite d'un reste de matière organique, toujours difficile à détruire lorsqu'elle se trouve mélangée à une proportion considérable de corps gras, je dus ne tenir qu'un compte peu rigoureux des résultats obtenus. J'avais, en effet, tout lieu de craindre que la présence de cette matière organique n'eût masqué, sinon totalement, du moins en partie, l'action des réactifs. Une nouvelle expérience était donc nécessaire.

Je l'exécutai avec 50 grammes de foie de veau, 20 à 25 grammes d'acide sulfurique et 25 centigrammes de verdet cristallisé. Je poussai l'opération aussi loin que possible, sans toutefois soumettre la matière à une température trop élevée, puisque, en cas de succès, je voulais faire servir la même carbonisation à la recherche de l'arsenic. J'obtins ainsi un charbon très beau, sec et pulvérulent, qui, par l'eau distillée, fournit un liquide à peu près incolore. Ce liquide, laissé quarante-huit heures en contact avec l'acide sulfhydrique et soumis à l'action prolongée d'une pointe de Paris, ne donna pas un atome de cuivre ni de sulfure.

Je répétai sur une partie du charbon que je venais de priver de ses principes solubles dans l'eau la même opération que

pour l'expérience n° 1, lors du traitement par l'acide azotique étendu. Sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, un précipité abondant se réunit au fond du vase renfermant cette seconde solution azotique, et le précipité, par des expériences subséquentes, fut reconnu pour être du sulfure de cuivre.

Le reste du charbon, traité, comme précédemment, par l'acide chlorhydrique affaibli, offrit une liqueur dans laquelle les réactifs mirent également à découvert une quantité notable du métal recherché.

Le traitement du charbon sulfurique par les acides azotique et chlorhydrique, à l'aide de la chaleur, m'avait donc donné des résultats appréciables; mais n'ayant pas dosé les précipités obtenus, je dus voir s'il restait encore beaucoup de cuivre avec le charbon. Pour cela, après avoir desséché et détaché ce charbon des filtres, je l'incinérai dans un creuset de porcelaine : les cendres, sous l'influence de l'acide azotique, fournirent une solution qui contenait la plus grande partie du cuivre introduit dans le mélange.

De ces diverses expériences, je crois pouvoir tirer les conclusions suivantes :

Lorsque l'on carbonise par l'acide sulfurique des substances animales renfermant du cuivre, les réactifs, si l'opération a été conduite avec soin, n'en décèlent pas dans la liqueur aqueuse : d'où il est facile de prévoir le parti que l'on pourra tirer ultérieurement des résidus de cette carbonisation, soumis à des traitements convenables. Le même liquide aqueux donne, au contraire, des traces de cuivre quand la dessiccation de la matière n'a pas été complète.

Quant aux produits de l'ébullition avec les acides, ils renferment toujours du métal en quantité très appréciable, mais pas assez pour qu'un pareil procédé puisse servir à son entière extraction. L'insuffisance de ces deux puissants acides démontre avec quelle énergie le charbon retient les composés

cupriques. Que l'on emploie, du reste, soit l'acide azotique, soit l'acide chlorhydrique, les résultats sont analogues, c'est-à-dire qu'une certaine proportion de cuivre ne peut être séparée du charbon qu'au moyen de l'incinération, et du traitement des cendres par les acides.

Deuxième question. — *Dans l'incinération complète des substances animales renfermant du cuivre, y a-t-il ou non volatilisation d'une partie du composé métallique ?*

La réponse à cette question ne devait être satisfaisante qu'autant que j'aurais bien constaté d'abord la perte éprouvée pendant l'incinération, puis recherché la cause probable et par suite l'explication du phénomène. C'est sous ces deux points de vue qu'il fallait continuer mon travail, et la double série d'expériences auxquelles je me suis livré n'a eu d'autre but que de remplir ces conditions.

Première expérience. — 50 centigrammes de tournure de cuivre ont été dissous par l'acide azotique ; la dissolution, versée dans un mortier de porcelaine très propre, a été incorporée à 100 grammes d'intestins de mouton, préalablement coupés en très petits morceaux. La masse étant homogène, je l'introduisis dans un creuset de terre ordinaire, ainsi que des fragments de papier brouillard qui m'avaient servi à nettoyer, aussi bien que possible, le pilon et les parois du mortier. Le creuset fut alors placé au milieu d'un bain de sable porté à une température assez modérée ; car, dans des opérations précédentes et étrangères à ce travail, j'avais remarqué que lorsque les substances animales étaient d'abord fortement chauffées, elles se liquéfiaient bientôt, entraient en ébullition tumultueuse, ce qui, presque toujours, occasionnait la déperdition d'une quantité notable de matière. Malgré toutes ces précautions, le mélange ne tarda pas à bouillir et à dégager d'abondantes vapeurs ; je l'entretins en cet état, toujours sous l'action d'un feu ménagé,

jusqu'à ce que les soubresauts eussent cessé de se manifester, ce qui n'eut lieu qu'après un temps assez considérable. Toute la portion liquide des intestins soumis à l'expérience, et l'excès d'acide azotique employé, avaient alors disparu par évaporation. Quant à la partie solide, elle semblait complétement desséchée, elle était même charbonnée sur un très grand nombre de points. J'enlevai le bain de sable et plaçai dans un fourneau le creuset que j'entourai de charbons incandescents, en ayant encore le soin de ne pas trop élever la température. La matière, en effet, consistante d'abord, se transforma presque aussitôt en un liquide noirâtre, épais et visqueux, dont l'ébullition instantanée et rapide m'eût fait craindre des projections que je devais éviter avant tout pour l'exactitude de mon dosage. Au moyen d'un obturateur maintenu par instants au-dessus du creuset, je m'assurais, du reste, si je n'éprouvais pas de perte. Je m'aperçus bientôt que les parois du creuset s'étaient fortement imprégnées et laissaient passer à travers leurs pores un liquide qui, subissant le contact immédiat du feu, brûlait avec une flamme bleuâtre magnifique. La flamme blanche d'une allumette prenait la même coloration lorsque je l'approchais des bords du creuset.

Malgré l'accident survenu et la perte évidente qui devait en être le résultat, je n'en continuai pas moins l'opération, dans le but de recueillir, s'il était possible, le composé de cuivre que je soupçonnais disparaître en se volatilisant. La matière était alors à peu près complétement desséchée ; les vapeurs étaient devenues beaucoup plus intenses et s'étaient enflammées spontanément : elles brûlaient avec cette teinte bleuâtre dont j'ai parlé, et la flamme remplissait, non-seulement tout le creuset, mais s'échappait encore par la partie supérieure. J'élevai successivement la température jusqu'au rouge ; en même temps, un entonnoir assez large, dont les parois avaient été imbibées d'acide azotique, était maintenu quelques instants au-dessus

du creuset. Lorsque l'acide eut été chassé par l'action de la chaleur, je retirai l'entonnoir, le laissai refroidir et le mouillai avec une nouvelle quantité de liquide, pour le faire servir encore à la condensation des vapeurs cuivreuses. La même opération fut répétée cinq ou six fois pendant l'incinération complète des matières introduites dans le creuset. Celui-ci ne cessa d'être rempli et entouré d'une flamme bleuâtre que lorsque les cendres furent presque entièrement débarrassées des principes volatilisables. A cette flamme succédèrent alors seulement quelques faibles lueurs qui ne quittaient pas le fond du creuset, et qui, sans doute, étaient dues à l'oxydation de cuivre métallique préalablement réduit par un reste de carbone. Je m'en assurai, du reste, en retirant le creuset du feu et le laissant refroidir, ce qui me permit de voir la surface de la matière parsemée d'un grand nombre de petits points rougeâtres.

L'incinération terminée, je lavai l'entonnoir, à différentes reprises, sur une large capsule de porcelaine; les liqueurs de lavage furent évaporées à siccité, et le résidu repris par l'eau distillée bouillante. Ce résidu paraissait entièrement composé de charbon provenant des vapeurs qui se dégageaient encore lorsque, la première fois, j'avais placé l'entonnoir au-dessus du fourneau. Le cyanure de potassium, versé dans le liquide filtré, me donna immédiatement un précipité notable de bleu de Prusse, résultat qui me fit penser que la combustion par le feu des matières animales occasionnait aussi la volatilisation d'une certaine quantité de fer. Par l'ammoniaque, je n'obtins pas de coloration indiquant la présence du cuivre. Je filtrai cependant, pour séparer l'oxyde de fer, et évaporai cette petite portion de liqueur; le résidu, sous l'influence du cyanure, prit une belle teinte rosâtre caractéristique. L'hydrogène sulfuré détermina également, après vingt-quatre heures, un léger précipité de sulfure.

Il restait à examiner le résidu charbonneux déposé sur le

filtre, et que je soupçonnais devoir renfermer encore quelques atomes de cuivre. Je le soumis à l'incinération, et les cendres me fournirent, en effet, une quantité de métal beaucoup plus forte que celle qui m'avait été donnée par les liqueurs de lavage.

D'après cette seule expérience, j'étais presque convaincu que l'incinération directe des substances animales ne s'effectue pas sans qu'il y ait perte d'une portion du composé cuprique qu'elles peuvent renfermer. Cependant je devais chercher à confirmer ce résultat par de nouveaux essais, et surtout en dosant le cuivre des cendres obtenues, ce que je n'avais pu faire dans l'opération précédente, par suite de la porosité du creuset dont je m'étais servi.

Deuxième expérience. — 100 grammes de chair musculaire de bœuf, hachée menu, furent triturés avec une dissolution azotique contenant 0gr.,50 de cuivre, jusqu'à parfaite homogénéité de la masse. Celle-ci fut introduite dans un creuset de porcelaine neuf et de capacité beaucoup plus que suffisante, condition qui me paraissait indispensable pour éviter entièrement les projections. Les parois du mortier ayant été essuyées, comme je l'ai indiqué lors de la première expérience, je portai le tout sur le feu et chauffai modérément tant que le mélange ne fut pas amené à l'état de siccité complète ; puis, après avoir élevé la température, je disposai sur les bords du fourneau, environ à 4 centimètres au-dessus, l'appareil que je vais décrire.

Il se composait d'un vaste entonnoir en grès, dont la douille peu allongée offrait au contraire une largeur assez considérable. Dans l'ouverture, j'avais solidement engagé un bouchon qui, vers le milieu, se trouvait percé d'un trou destiné à recevoir la douille d'un second entonnoir. Celui-ci était en verre, et cinq petites baguettes de même substance, placées sur ses bords, tenaient suspendus plusieurs fragments de papier joseph qui le remplissaient presque tout entier. Le papier

avait été préalablement imbibé d'acide azotique, ainsi que les parois des deux entonnoirs. Le tout était maintenu au-dessus du fourneau par un gros fil de fer contourné à cet effet.

Pendant l'incinération, je rafraîchis constamment le papier à filtre de l'entonnoir supérieur, au moyen d'une barbe de plume trempée dans l'acide azotique étendu de son volume d'eau. Lorsque la flamme bleuâtre eut disparu, je retirai l'appareil et continuai l'incinération, après avoir eu soin, pour la rendre plus facile, de pulvériser le résidu dans un mortier de porcelaine. L'opération terminée, je mis le creuset de côté, les cendres ne devant être examinées que plus tard.

Les fragments de papier qui m'avaient servi à condenser les vapeurs cuivreuses furent incinérés à leur tour (je m'étais assuré auparavant qu'ils ne contenaient pas un atome de cuivre); le résidu de cette incinération, traité par l'acide azotique, me fournit une liqueur incolore qui brunit immédiatement sous l'influence de l'hydrogène sulfuré. Je laissai vingt-quatre heures en contact, après lesquelles un léger précipité fut séparé de la portion surnageante et réuni à celui que le même réactif détermina dans la liqueur de lavage des deux entonnoirs. Le sulfure fut repris par l'acide azotique, et la solution additionnée d'ammoniaque en excès. Soumise à l'évaporation, cette dernière liqueur prenait de plus en plus une teinte bleue manifeste, et lorsqu'elle fut suffisamment concentrée, elle donna, par le cyanure jaune de potassium, un précipité brun-marron assez notable, indiquant, à n'en pas douter, qu'une certaine quantité d'un composé de cuivre s'était volatilisée pendant l'expérience.

Je n'avais plus qu'à rechercher la proportion de métal renfermée dans les cendres de la première opération; le dosage fut exécuté de la manière suivante :

Après avoir enlevé le résidu, je versai de l'acide azotique dans le creuset, que je portai ensuite sur le feu et soumis à une

douce chaleur. Ayant ainsi pu détacher jusqu'aux dernières traces de matière, je plaçai le tout dans une capsule de porcelaine et évaporai à siccité pour chasser l'excès d'acide. Le résidu, qui contenait encore quelques particules de charbon, fut repris par l'eau distillée. Je laissai déposer, et filtrai la liqueur; puis, la portion non dissoute d'abord par l'acide azotique fut de nouveau, pour être épuisée, soumise à l'influence de ce véhicule. Je jetai alors sur le filtre, et ce second liquide, et le résidu charbonneux qui n'avait pas disparu; enfin je lavai soigneusement la capsule et le filtre. J'avais ainsi obtenu une belle dissolution d'azotate de cuivre; mais craignant que la présence d'un reste de charbon n'eût soustrait à l'action du dissolvant quelques atomes de métal, j'incinérai le filtre et le dépôt qu'il renfermait. Les cendres, cette fois, complétement exemptes de principes volatilisables, me donnèrent en effet une nouvelle proportion de cuivre qu'il m'eût été impossible de négliger dans un dosage et que je réunis au liquide précédent. Le métal fut alors séparé, par l'hydrogène sulfuré, de sa dissolution, maintenue légèrement acide. Après quelques instants de repos, je filtrai la liqueur, et lavai le précipité avec de l'eau chargée d'acide sulfhydrique. Le résidu et le filtre desséchés furent ensuite introduits dans un creuset de platine, et chauffés jusqu'à disparition de vapeurs sulfureuses et destruction complète de la matière organique du papier. Je repris les cendres par l'acide azotique, filtrai de nouveau au-dessus d'une capsule de porcelaine, et lavai le filtre avec soin. La liqueur, qui me paraissait suffisamment étendue, fut portée à une température de 80 à 90 degrés et précipitée par une dissolution peu concentrée de potasse. Je maintins sur le feu quelques instants encore, pour déshydrater l'oxyde de cuivre et en faciliter le lavage; puis, je versai la liqueur sur un filtre préalablement pesé, et lavai enfin l'oxyde avec de l'eau distillée bouillante. Lorsque celle-ci passa complétement insipide et sans action

sur le papier de tournesol rougi, je desséchai la matière et la calcinai dans un creuset de platine, dont j'avais eu soin de prendre le poids. L'opération terminée, je pesai de nouveau le creuset après refroidissement, et trouvai pour différence 0gr.,525. Or, si, de cette quantité, je retranche 0gr.,010, poids des cendres du filtre, il ne me reste plus que 0gr.,515 de protoxyde de cuivre, représentant seulement 0gr.,412 de cuivre métallique. J'avais donc perdu 0gr.,088 pendant l'incinération, c'est-à-dire plus d'un sixième du cuivre primitivement ajouté.

Comme on le voit, la perte était considérable, et l'on pourrait s'étonner que je n'aie recueilli qu'une aussi minime proportion de vapeurs cuivreuses. Mais l'explication de ce résultat, en apparence contradictoire, est facile.

D'abord, dans l'expérience n° 1, l'entonnoir n'étant pas assujetti au-dessus du creuset, je n'avais pu que par instants le présenter à la condensation des parties volatilisées. Lors du second essai, l'appareil était bien resté pendant toute l'opération; mais ici, autre inconvénient : les parois des entonnoirs, faisant presque fonction de cheminée de tirage, n'avaient pas tardé à subir une forte température, et le papier, quoique constamment rafraîchi par l'acide azotique, était devenu insuffisant pour arrêter les vapeurs. Et d'ailleurs, si, comme je le pense, la perte du cuivre est due, dans l'incinération, au chlorure de ce métal, une faible portion seulement devait atteindre la partie supérieure de l'appareil, le reste brûlant avec cette flamme bleuâtre, dont j'ai parlé, et donnant, pour produits de sa combustion, en même temps que des composés plus ou moins oxygénés de chlore, de l'oxyde cuprique qui retombait au milieu du fourneau. Loin de moi, du reste, l'idée d'offrir comme irréprochables les dispositions adoptées; elles n'avaient d'autre but que de démontrer d'une manière positive qu'il y avait réellement volatilisation du cuivre, lorsque l'on

soumettait à l'action de la chaleur des substances organiques contenant de ce métal.

Ce résultat obtenu, afin de m'assurer de son exactitude, j'exécutai de nouvelles expériences sur des quantités variables de différentes matières animales, et jamais je ne retrouvai tout le cuivre dont je les avais additionnées. La perte, il est vrai, n'était pas la même, suivant la nature des substances employées, et leur proportion comparativement à celle du toxique ajouté, mais elle était constante; et j'ai particulièrement observé qu'elle se trouvait d'autant plus considérable que, pour un même poids de cuivre, j'avais incinéré plus de matière.

Pour plus de certitude encore, et pour qu'il ne me fût pas permis de douter que la flamme bleuâtre venait uniquement d'un composé cuprique, je brûlai, dans une dernière expérience, 100 grammes de chair musculaire de bœuf, et le phénomène ne reparut pas.

Il était donc bien constaté que l'incinération directe des substances animales entraînait toujours la déperdition d'une certaine quantité du cuivre qu'elles pouvaient contenir. Or, quelle était la cause de cette perte? Quel était le composé métallique ainsi volatilisé? Pour compléter cette partie de mon travail, et répondre à la question précédente, de nouvelles recherches étaient indispensables. Elles furent exécutées, mais en petit nombre, je l'avoue, de sorte que leur résultat, quoique probable, peut ne pas être considéré comme un fait parfaitement acquis.

Jugeant que c'était aux chlorures naturellement renfermés dans l'économie, qu'il fallait attribuer la disparition du cuivre, je mélangeai de sel marin les matières destinées à l'incinération. Trois opérations successives ainsi exécutées, et avec toutes les précautions indiquées plus haut, me fournirent des quantités de métal un peu moins fortes que celles retrouvées, lorsque je n'avais pas ajouté de chlorure; cependant, je ne

crois pouvoir tirer de là des conclusions rigoureuses en faveur de l'hypothèse que j'avais formée. Voici, du reste, comment j'expliquerais le fait :

Sous l'influence de la haute température qu'exige l'incinération, le charbon ramènerait une partie du cuivre à l'état métallique; celui-ci, en présence des chlorures, s'emparerait de leur chlore, pour former une combinaison volatile; car, on le sait, le protochlorure de cuivre est susceptible de disparaître à la chaleur rouge. En outre, rien n'empêche de croire que les sels ammoniacaux, qui existent dans l'économie, et qui se développent si abondamment au milieu des matières animales en putréfaction, ne jouent ici un rôle assez important. Du chlorure double de cuivre et d'ammoniaque, l'*ens Veneris des anciens,* prendrait alors naissance, et comme ce sel est facilement volatilisable, il entraînerait avec lui, longtemps même avant la chaleur rouge, une proportion considérable du toxique.

TROISIÈME QUESTION. — *Existe-t-il un procédé à l'aide duquel l'expert, profitant des résidus de la carbonisation par l'acide sulfurique, puisse obtenir tout le cuivre contenu dans les matières examinées ?*

Dans l'hypothèse que les chlorures étaient la principale, sinon l'unique cause de l'inexactitude du dosage, lorsque l'on soumettait directement les organes à la combustion par le feu, la carbonisation au moyen de l'acide sulfurique suivie de l'incinération semblait offrir une méthode aussi sûre que facile. Les chorures, en effet, devaient être décomposés sous l'influence de cet agent énergique et ne plus nuire aux opérations subséquentes. C'est ce que je tentai de prouver par quelques nouveaux essais, qui tous me fournirent les résultats les plus satisfaisants; résultats prévus d'une manière certaine dès la première expérience, pendant laquelle, lors de l'incinération du charbon obtenu, je n'avais pas observé cette flamme bleuâtre

caractéristique, indiquant la présence du cuivre. Inutile d'ailleurs d'exposer ici les détails d'une opération que tout le monde connaît et sait très bien exécuter.

Je dirai seulement que je versais de l'acide azotique sur la matière, en même temps que de l'acide sulfurique, employé seul quelquefois. Les proportions qui me parurent les plus convenables sont : pour 100 grammes par exemple, 40 grammes du dernier acide et 20 grammes d'acide azotique. Si l'on avait affaire à des liquides, ces quantités devraient être modifiées, en raison des substances solides qu'ils pourraient contenir. Dans ces conditions, la carbonisation marche promptement et avec la plus grande facilité; les corps gras disparaissent, le charbon ne se prend pas en grumeaux, on l'obtient sec, pulvérulent, et lorsqu'on vient à le traiter par l'eau distillée bouillante, la liqueur est presque toujours incolore.

On dira peut-être qu'il est inutile de faire précéder l'incinération d'une carbonisation par les acides, et qu'il suffirait d'ajouter directement ceux-ci dans le creuset, que l'on soumettrait ensuite à l'action de la chaleur. Mais pour cela, de vastes creusets de porcelaine seraient nécessaires, parce que la dissolution des substances animales augmente considérablement de volume, et tend à s'échapper au dehors, ce qui forcerait l'opérateur de recourir aux précautions les plus minutieuses, pour éviter les projections. En outre, la plupart des recherches toxicologiques ont pour but l'arsenic, ou du moins c'est vers ce poison que l'on songe d'abord à diriger l'essai des organes destinés à l'analyse. La méthode que je propose a donc un double avantage :

1° Elle présente une carbonisation facile, exécutée dans des capsules de porcelaine, que l'on peut toujours se procurer de capacité convenable; le charbon, d'ailleurs, traité par l'eau distillée, ne cède pas un atôme de cuivre, comme je l'ai indiqué précédemment. Quant à l'incinération elle-même, on comprend

que dans ces conditions, c'est-à-dire dirigée sur un charbon sulfurique très divisé, elle doive être rapide autant qu'exempte de difficultés appréciables.

2° La même carbonisation, je le répète, peut très bien servir à la recherche de l'arsenic. On voit, d'après cela, combien il est important de ne pas rejeter comme inutiles les résidus de la carbonisation par les acides.

Enfin, un pareil procédé n'est-il pas supérieur à la destruction par le chore des matières organiques, opération toujours longue, qu'adopte et conseille M. Devergie?

Je le sais, l'objection du cuivre normal peut être présentée; on observera le danger de le mettre à nu dans l'incinération, et l'embarras où l'expert se trouverait quelquefois, quand il lui faudrait décider d'une manière rigoureuse s'il y a eu, ou non, empoisonnement. Il serait préférable, dira-t-on de suivre la méthode indiquée par M. Orfila, méthode avec laquelle, sans toucher au cuivre normal, on découvre sûrement le toxique ingéré à la suite d'une imprudence ou d'un crime.

A cela l'on peut répondre : supposant que l'on ait affaire à une minime proportion d'un composé de cuivre, et que la matière soit en putréfaction complète, ce qui modifie toujours l'action des dissolvants, le procédé ci-dessus indiquera-t-il d'abord la présence du toxique? C'est ce dont il est au moins permis de douter. Mais admettons une conclusion affirmative : n'aura-t-on pas alors à craindre que, par une ébullition prolongée, les substances n'aient enfin cédé à l'eau une partie du poison dit normal; dernier résultat qui présenterait ainsi l'inconvénient que l'on reproche à l'incinération ? Et d'ailleurs, de l'aveu même de M. Orfila, quelle que soit la durée du traitement, l'eau distillée ne dissout pas tout le cuivre des matières soumises à l'expérience. D'où il suit, toujours dans l'hypothèse qui précède, que les quelques atômes de métal retrouvés pourraient bien ne pas être suffisants pour motiver une décision

positive. L'incinération donnerait constamment, il est vrai, le cuivre que renferme naturellement l'économie; mais fournissant aussi tout le poison provenant de causes étrangères, elle permettrait au chimiste de conclure avec plus de certitude sur l'innocence ou la culpabilité de l'accusé. Il n'aurait plus en effet qu'à retrancher des quantités obtenues celles que, d'après des travaux assez nombreux, M. Devergie a cru devoir assigner au cuivre normal.

Encore faut-il ajouter ici que cette déduction n'est pas considérée comme toujours nécessaire par plusieurs toxicologistes distingués. Ainsi, M. Lefortier, sans se prononcer cependant à cet égard, dit, dans les annales d'hygiène (année 1840) : « Il « est bon de remarquer que quelques chimistes pensent qu'il « n'existe pas toujours du cuivre, dans le produit de l'inciné- « ration des matières animales. »

M. Gaultier de Claubry, de son côté, fait les réflexions suivantes :

« La question du cuivre *normal,* que l'on devrait plutôt ap- « peler *accidentel,* complique toujours la question, parce que « l'on peut soutenir dans l'intérêt de la défense, que c'est cette « portion de métal que l'expert a extraite. A la vérité, M. Orfila « a cherché à prouver que l'ébullition avec l'eau n'enlevait ja- « mais le cuivre, dit *normal;* qu'on ne pouvait l'obtenir qu'en « détruisant les produits organiques ; mais en supposant bien « établi que le cuivre accidentel ne puisse jamais être extrait « par l'eau, il n'en resterait pas moins cette difficulté, que cer- « tains composés de ce métal, formant avec des produits de « l'organisation des combinaisons sur lesquelles l'eau n'a pas « d'action, il faudrait prouver que l'on peut distinguer l'un de « l'autre.

« Le cuivre n'existe pas à l'état normal, en ce sens qu'il « n'est pas un des éléments des corps organisés. Quand on le « rencontre dans l'homme, il provient de diverses causes en-

« core peu connues, mais dont il est facile du reste de se faire « une idée; comme on ne le trouve que chez certains individus, que la proportion de cuivre trouvée est alors excessivement faible, et qu'il a fallu employer pour l'extraire, des « moyens susceptibles de détruire les matières organiques, ce « n'est plus de la présence du métal, mais des accidents éprouvés par l'individu dont on examine les restes et des autres « espèces de preuves, que l'on peut attendre la solution complète de la question d'empoisonnement. »

Conclusions.

Des expériences toxicologiques auxquelles je me suis livré et dont je viens d'exposer les détails, je crois pouvoir tirer les conclusions suivantes :

1° Lorsque l'on carbonise les substances animales au moyen de l'acide sulfurique, le charbon, traité par l'eau distillée, ne cédant pas de cuivre, peut servir à l'entière extraction du métal qu'il renferme.

2° Sous l'influence des acides azotique ou chlorhydrique, le même charbon fournit au contraire une quantité notable de cuivre, mais toujours très faible, comparativement à ce qui n'a pas été dissous : d'où la carbonisation pure et simple doit être rejetée.

3° L'incinération seule est également insuffisante, ne s'effectuant jamais sans volatilisation d'une partie du composé cuprique.

4° Selon toute probabilité, la perte constatée n'a d'autre cause que la présence des chlorures de l'économie.

5° L'incinération, précédée d'une carbonisation par les acides, n'offre pas les mêmes chances d'erreur, et permet de doser avec exactitude tout le cuivre des matières analysées.

Bon à imprimer : *Le directeur,* BUSSY.

Paris. — Typ. de E. et V. PENAUD frères, rue du Faubourg-Montmartre, 10.

